

FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

Patent Number:

JP8208884

Publication date:

1996-08-13

Inventor(s):

HIGANO MASANORI; WATANABE ATSUSHI; CHIBA TAKASHI

Applicant(s):

DENKI KAGAKU KOGYO KK

Requested Patent:

 JP8208884

Application Number:

JP19950012825 19950130

Priority Number(s):

IPC Classification: C08K5/49; C08K3/32; C08L61/06; C08L101/00

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a flame-retardant resin composition having excellent light- resistance and heat-resistance and free from halogen by compounding a thermoplastic resin, a phosphorus compound and a- phenolic resin synthesized from a phenol having substituent on oor p-site as essential components.

CONSTITUTION: This flame-retardant resin composition having excellent lightresistance and heat-resistance can be produced without using a halogen- based flame-retarding agent by compounding (A) 100 pts.wt. of a thermoplastic resin such as polystyrene resin, ABS resin, polycarbonate resin, polyester resin or polyphenylene ether resin with (B) 1-50 pts.wt. of a phosphorus compound such as a phosphoric acid ester (e.g. triphenyl phosphate), a phosphorous acid ester (e.g. triethyl phosphite) or a phosphine oxide (e.g. triphenylphosphine oxide) and (C) 1-50 pts.wt. of a phenolic resin synthesized by thermally reacting an o- or p-substituted phenolic compound (e.g. p-cresol) with formalin in the presence of hydrochloric acid as a catalyst.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

731757

400056

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-208884

(43)公開日 平成8年(1996)8月13日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 K 5/49
3/32
C 08 L 61/06
101/00

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 ○L (全8頁)

(21)出願番号 特願平7-12825

(22)出願日 平成7年(1995)1月30日

(71)出願人 000003296
電気化学工業株式会社
東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
(72)発明者 日向野 正徳
東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化
学工業株式会社総合研究所内
(72)発明者 渡邊 淳
東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化
学工業株式会社総合研究所内
(72)発明者 千葉 尚
東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化
学工業株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 実質的にハロゲン系難燃剤を使用せずに優れ
た耐光性及び耐熱性を有する難燃性樹脂組成物を提供す
る。

【構成】 (A) 熟可塑性樹脂、(B) 燐化合物及び
(C) オルト位またはパラ位が置換されたフェノール類
から合成されるフェノール樹脂の各成分を必須とする難
燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の(A)、(B)及び(C)の各成分を必須とする難燃性樹脂組成物。

(A) 热可塑性樹脂

(B) 燐化合物

(C) オルト位またはパラ位が置換されたフェノール類から合成されるフェノール樹脂

【請求項2】 オルト位またはパラ位が置換されたフェノール類から合成されるフェノール樹脂の重量平均分子量が700以上である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 (A) 成分100重量部あたり、(B) 成分を1~50重量部、(C) 成分を1~50重量部の割合で混合して得られる請求項1又は2記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は難燃性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、熱可塑性樹脂に燐化合物及びオルト位またはパラ位が置換されたフェノール類から合成されるフェノール樹脂を配合した耐光性及び耐熱性に優れた難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、熱可塑性樹脂の難燃化は主にハロゲン系難燃剤、燐系難燃剤、三酸化アンチモンなどを単独あるいは複合的に用いることによって達成されてきた。そして、特にハロゲン系難燃剤と燐系難燃剤とを組み合わせた場合には相乗的に難燃性が向上することが知られている。しかしながら、ハロゲン系難燃剤を用いた場合には燃焼時に、ハロゲン化水素やハロゲン化アンチモン等の毒性の高いガスが発生することが知られている。このためハロゲンを全く含有しないか、或いはハロゲンの量が少ない難燃性樹脂の開発が望まれていた。

【0003】 この様な状況において、ハロゲン系難燃剤の代わりに、燐及び/または窒素を含む化合物を、ABS樹脂をはじめとするスチレン系樹脂へ添加する事が提案されている。しかしながら、これらの化合物は難燃化効果の点でハロゲン系難燃剤に劣り、特に、ABS樹脂をはじめとするスチレン系樹脂に対する難燃化効果は低い。従って、この様な樹脂に対しては、燐及び/または窒素を含む化合物を多量に添加しなければならず、その結果、組成物の耐熱性などの物性を著しく低下させてしまう問題があった。

【0004】 更にこの様な問題を解決しようとする方法として、フェノール樹脂、燐化合物、メラミンなどを熱可塑性グラフト共重合体に配合する方法（西獨国特許第3,401,835A号公報）が開示されている。しかしこの方法で得られた組成物は、フェノール樹脂に由来する耐光性の低下や、ブルーミングによるメラミンのしみ出しを引き起こし、また難燃剤の可塑化効果による耐

熱性の低下も十分に抑制できていない。そこで、組成物本来の耐熱性などの性能を低下させることなく、優れた難燃性と耐光性を示す熱可塑性樹脂組成物の開発が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこれら従来の問題点を解決するものであり、その目的とするところは、ハロゲン系難燃剤を使用せずに優れた耐光性及び耐熱性を有する難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【問題点を解決するための手段】 本発明者らは、フェノール樹脂を使用する難燃化技術について、鋭意研究を重ねた結果、燐化合物とオルト位またはパラ位が置換されたフェノール類から合成されるフェノール樹脂を併用配合することにより、樹脂本来の耐熱性を維持しつつ優れた耐光性及び難燃性が発現される事を見いだし、本発明に到達した。即ち本発明は、(A) 热可塑性樹脂、

(B) 燐化合物および(C) オルト位またはパラ位が置換されたフェノール類から合成されるフェノール樹脂を必須成分とする難燃性樹脂組成物に関する。

【0007】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられる(A) 热可塑性樹脂は公知のものの中から適宜選択することが出来る。それらの中の代表的なものを例示すれば、ポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂、ポリカーボネート系樹脂をはじめとして、ポリエステル系樹脂(PBT、PET)、(変性)ポリエチレン、(変性)ポリプロピレン、(変性)エチレン・プロピレン共重合樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール、ポリメタクリル酸メチル等が挙げられ、これらの樹脂は2種以上を組み合わせて使用することも可能である。次に、これらのいくつかについて更に詳しく説明する。

【0008】 本発明で用いられるポリスチレン系樹脂は芳香族ビニル系単量体を含有する不飽和単量体を(共)重合することにより得られる(共)重合体であり、さらには、該重合体がゴム質重合体により改質された重合体をも包含するものである。不飽和単量体として用いられる芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 t -ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、ハロスチレン等が挙げられる。さらにこれらの単量体と共に、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、マレイイミド系単量体、不飽和ジカルボン酸無水物系単量体等から選ばれる1種以上の単量体が使用できる。(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等が挙げられる。マレイイミド系単量体としては、マレイイミド、N-メチルマレイイミド、N-エチルマレイイミド、N-プロピルマレイイミド、N-ヘキシルマレイイミド、N-シクロヘキシルマレイイミド、N-フェニルマレイ

イミド等が挙げられる。不飽和ジカルボン酸無水物系単量体としては、無水マレイン酸等が挙げられる。ポリスチレン系樹脂の製造方法には、特に制約はなく塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の方法が使用できる。

【0009】ポリスチレン系樹脂の具体例としては、ポリスチレン、 α -メチルスチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル共重合体、スチレン/メタクリル酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体、 α -メチルスチレン/アクリロニトリル/N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン/アクリロニトリル/N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン/N-フェニルマレイミド/無水マレイン酸共重合体、およびそれらのゴム変性体等を挙げることができる。

【0010】本発明で用いられるABS系樹脂はゴム質重合体に芳香族ビニル系単量体を必須成分とするビニル系単量体を共重合することにより得られるグラフト重合体であり、さらには、芳香族ビニル系単量体を含有するビニル系単量体を重合して得られる重合体と該グラフト重合体とのブレンド物をも包含するものである。

【0011】グラフト重合体は、ガラス転移温度が10°C以下であるゴム質重合体に、芳香族ビニル系単量体および(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル、マレイミド系単量体、不飽和ジカルボン酸無水物系単量体等から選ばれる1種以上の単量体をグラフト重合することにより得られる。芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 t -ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、ハロスチレン等が挙げられる。(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等が挙げられる。マレイミド系単量体としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブロビルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等が挙げられる。不飽和ジカルボン酸無水物系単量体としては、無水マレイン酸等が挙げられる。これらの単量体はそれぞれ2種以上併用して用いることもできる。本発明で使用されるグラフト重合体に好ましく用いられる単量体は、スチレンと、アクリロニトリル及び/またはメタクリル酸メチルである。グラフト重合体の製造方法には、特に制約はなく塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の方法が使用できる。

【0012】グラフト重合体に用いられるゴム質重合体を例示すると、ポリブタジエン、ブタジエンースチレン共重合体、ブタジエンースチレンブロック共重合体、水素添加ブタジエンースチレンブロック共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、アクリル系ゴム、エチレン-ブロビレン(ジエン成分)共重合体、イソブチ

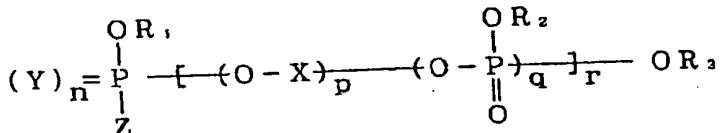
レン-イソブレン共重合体、ステレン-イソブレンブロック共重合体、水素添加ステレン-イソブレンブロック共重合体、ポリウレタン系ゴム、ポリアミド系ゴム、シリコーン系ゴム等が挙げられる。本発明では好ましくは、ポリブタジエン、ブタジエンースチレン共重合体、アクリル系ゴム、エチレン-ブロビレン(ジエン成分)共重合体、シリコーン系ゴム等が用いられる。

【0013】グラフト重合体とブレンドする重合体としては、前記のグラフト重合体に用いられる単量体を重合して得られる重合体を用いることができる。好ましく用いられる重合体は α -メチルスチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/アクリロニトリル共重合体、 α -メチルスチレン/メタクリル酸メチル共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル共重合体、 α -メチルスチレン/N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン/アクリロニトリル/N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン/N-フェニルマレイミド/無水マレイン酸共重合体等である。これらの重合体は1種のみ用いても良いし、2種以上組み合わせて用いることもできる。これらの重合体の製造方法には、特に制約はなく塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の方法が使用できる。

【0014】本発明で用いられるポリカーボネート系樹脂は、2価フェノール類とカーボネート前駆体とを溶液法または溶融法で反応せしめて製造されるものである。2価フェノールの代表的な例を挙げると、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が挙げられる。好ましい2価フェノールはビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン系であり、更に好ましくは、ビスフェノールAを主原料とするものである。また、カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カルボニルエステルまたはハロホルムエート等が挙げられ、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、2価フェノールのジハロホルムエート及びそれらの混合物である。ポリカーボネート樹脂を製造するに当たり、これらの2価フェノールの1種以上を使用することができる。またこのようにして得られたポリカーボネート樹脂は2種以上を併用することもできる。本発明では好ましくはハロゲン非含有ポリカーボネートが用いられる。

【0015】本発明で用いられる(B)燐化合物は、燐原子を有する化合物であれば特に制限はないが、好ましくは一般式(I)で表される有機燐化合物が用いられる。

【化1】



一般式 (I)

(式中、R₁、R₂ 及びR₃ は互いに独立して、水素原子または有機基を表すが、R₁ = R₂ = R₃ = H の場合を除く。X は2 倍以上の有機基を表し、Y は酸素または硫黄原子、Z はアルコキシ基またはメルカブト基を表す。p は0 または1 であり、q は1 以上、例えば3 0 以上。n は0 または1 を表す。下の整数、r は0 以上の整数、n は0 または1 を表す。しかし、これらに限定されるものではない。)。

【0016】上記式において、有機基とは例えば、置換されていてもいなくてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基などである。また、置換されている場合、置換基としては例えばアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等が挙げられ、またこれらの置換基を組み合わせた基（例えばアリールアルコキシアルキル基など）またはこれらの置換基を酸素原子、硫黄原子、窒素原子などにより結合して組み合わせた基（例えば、アリールスルホニルアリール基など）を置換基として用いてよい。また、2 倍以上の有機基とは上記した有機基から、炭素原子に結合している水素原子の1 個以上を除いてできる2 倍以上の基を意味する。例えばアルキレン基、及び好ましくは（置換）フェニレン基、多核フェノール類例えばビスフェノール類から誘導されるものが挙げられ、2 以上の遊離原子価の相対的位置は任意である。特に好ましいものとして、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジフェニロールメタン、ジフェニロールジメルメタン、ジヒドロキシジフェニル、p, p'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシナフタレンなどが挙げられる。

【0017】(B) の燐化合物を例示すると、燐酸エスチルとしては、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファート、トリブチルホスファート、トリ（2-エチルヘキシル）ホスファート、トリプトキシエチルホスファート、トリオレイルホスファート、トリフェニルホスファート、トリクレジルホスファート、トリキシレニルホスファート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスファート、トリス（o-フェニルフェニル）ホスファート、トリス（p-フェニルフェニル）ホスファート、トリナフチルホスファート、クレジルジフェニルホスファート、キシレニルジフェニルホスファート、ジフェニル（2-エチルヘキシル）ホスファート、ジ（イソプロピルフェニル）フェニルホスファート、o-フェニルフェニルジクレジルホスファート、ジブチルホスファイト、モノブチルホスファイト、ジ-2-エチルヘキシルホスファイト、モノイソデシルホスファイト及びこれらの縮合物等が挙げられる。

イルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート及びこれらの縮合物等が挙げられる。

【0018】亜燐酸エスチルとしては、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリ（2-エチルヘキシル）ホスファイト、トリプトキシエチルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（イソプロピルフェニル）ホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（o-フェニルフェニル）ホスファイト、トリス（p-フェニルフェニル）ホスファイト、トリナフチルホスファイト、クレジルジフェニルホスファイト、キシレニルジフェニルホスファイト、ジフェニル（2-エチルヘキシル）ホスファイト、ジ（イソプロピルフェニル）フェニルホスファイト、o-フェニルフェニルジクレジルホスファイト、ジブチルホスファイト、モノブチルホスファイト、ジ-2-エチルヘキシルホスファイト、モノイソデシルホスファイト及びこれらの縮合物等が挙げられる。

【0019】また、これら以外の燐化合物としては、トリフェニルホスフィンオキシド、トリクレジルホスフィンオキシド、メタシホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル、赤燐等を挙げることができる。これら燐化合物は1種のみ用いても良いし、2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0020】これらの燐化合物の配合量は特に制限はないが、(A) 成分100重量部に対し好ましくは1~50重量部の範囲である。更に好ましくは、5~30重量部の範囲である。1重量部よりも少ない量では充分な難燃化効果が得られず、50重量部よりも多い量では、得られる組成物の耐熱性の著しい低下、成型加工時の揮発分の増加等の弊害を生じる。

【0021】本発明で用いられる(C) オルト位またはパラ位が置換されたフェノール類から合成されるフェノール樹脂は、オルト位またはパラ位が置換されたフェノール類とアルデヒド及び/又はケトン類を酸触媒下、公知の方法で反応させて得られる。フェノール類としては、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブロピルフェノール、ブチルフェノール、アミルフェノール、ノニルフェノール、フェニルフェノール、フェノキシフェノール、ジヒドロキシジフェニル、ビス（ヒドロフェート、モノイソデシルホスファート、2-アクリロ

7
キシフェニル) ベンタン、ビス(ヒドロキシフェニル) メタン、ビス(ヒドロキシフェニル) ブタン、ビス(ヒドロキシフェニル) エタン、ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシジフェニルケトン、ビス(ヒドロキシフェニル) プロパン等、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0022】アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキサール等が挙げられる。また、一分子中に少なくともフェノール性水酸基を一個有する芳香族モノアルデヒドも用いることができる。このような芳香族モノアルデヒドとして、 α -ヒドロキシベンズアルデヒド、 m -ヒドロキシベンズアルデヒド、 p -ヒドロキシベンズアルデヒド、 β -レゾルシルアルデヒド、バニリン等が挙げられる。また、ケトン類としてはアセトン等が挙げられる。これらアルデヒド及び/又はケトン類は1種のみ用いても良いし、2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0023】オルト位またはパラ位が置換されたフェノール類から合成されるフェノール樹脂の分子量は重量平均分子量で700~10000のものが好ましく、800~8000のものがより好ましく、1000~5000のものが特に好ましい。分子量が700未満では樹脂組成物の耐熱性が大きく低下し、一方、10000以上では成形性低下のおそれがあり好ましくない。尚、本発明における重量平均分子量とは、溶媒にテトラヒドロフランを用いたゲルバーミエーションクロマトグラフィーにより、ポリスチレン換算で測定して得られるものである。具体的には、カラムにShodex A-8025(昭和電工社)を一本と、Shodex A-802(昭和電工社)を一本使用して、以下に示す条件でポリスチレン基準で測定して得られるものを挙げることができる。

条件

溶媒: テトラヒドロフラン

流速: 1.0 ml/min

検出: 紫外線検出器 波長272 nm

カラム温度: 35°C

【0024】オルト位またはパラ位が置換されたフェノール類から合成されるフェノール樹脂の配合量には特に制限はないが、好ましくは(A)成分100重量部に対し1~50重量部の範囲であり、更に好ましくは1~40重量部の範囲である。1重量部よりも少ない量では充分な難燃化効果が得られず、50重量部よりも多い量では、得られる組成物の耐衝撃性の著しい低下等の弊害を生じる。

【0025】なお、オルト位またはパラ位が置換されていないフェノール類から合成されるフェノール樹脂も勿論併用する事ができるが、(C)の5倍量以下好ましくは3倍量以下である。また、重量平均分子量が700未

満のフェノール樹脂ももちろん併用することができるが、(C)の5倍量以下好ましくは3倍量以下である。

【0026】本発明の難燃性樹脂組成物は、ハロゲンを含有する化合物を難燃剤として使用せずに優れた難燃性を発現するものであるが、通常用いられる公知の難燃剤を併用することもできる。難燃剤は、通常難燃化効果を有するものであれば特に制限はなく、フッ素化合物、珪素化合物、アンチモン化合物、窒素化合物、硼素化合物、熱膨張性グラファイト、金属酸化物、金属水酸化物、アルカリ(土類)金属塩、ポリ核置換ヒドロキシスチレン等の難燃剤が使用できる。これらの難燃剤は1種のみ用いても良いし、2種以上組み合わせて用いることも可能である。

【0027】樹脂及び難燃剤等の混合方法には特別の制限はなく、これらを均一に混合できる手段であればいずれの手段をも採用できる。例えば、押出機、ヘンシェル型ミキサー、バンパリーミキサー、ニーダー、加熱ローラなど各種の混合用機械による混合、混練等が適宜採用できる。

【0028】この際、必要に応じて難燃性を阻害しない範囲でその効果を発現する種々の充填材や添加剤等を配合できる。それらを例示するとガラス繊維、アスベスト、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウムウイスカーアイ繊維、金属繊維、セラミックス繊維、ポロンウイスカーアイ繊維等の繊維状充填材、マイカ、シリカ、タルク、クレー、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスパルーン、ガラスフレーク等の充填材や、離型剤、滑剤、可塑剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、老化防止剤、染(顔)料等の添加剤等が挙げられる。更にはポリマーブレンドの特性を向上させるための衝撃強度改良剤、相溶化成分等も配合することができる。

【0029】

【実施例】本発明をさらに具体的に説明するために以下に実施例を挙げる。

製造例1

攪拌機、還流冷却管を備えた反応器に p -クレゾール106g、37%ホルマリン65g及び触媒として35%塩酸2gを添加し、90~100°Cにて60分間加熱攪拌し、その後減圧下で水を留去して、 p -クレゾールタイプのフェノール樹脂を得た。得られたフェノール樹脂の重量平均分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定して700であった。

【0030】製造例2

加熱攪拌時間を90分としたこと以外は製造例1と同様にして平均分子量800の p -クレゾールタイプのフェノール樹脂を得た。

【0031】製造例3

ホルマリン添加量を73gとしたこと以外は製造例1と同様にして平均分子量1000の p -クレゾールタイプ

9

のフェノール樹脂を得た。

【0032】製造例4

加熱攪拌時間を50分とし、ホルマリン添加量を61gとしたこと以外は製造例1と同様にして平均分子量500のp-クレゾールタイプのフェノール樹脂を得た。

実施例1~9、比較例1~8

表1及び2記載の各成分を各配合割合で、ヘンシェルミキサーにて混合後、30mmΦ2軸押出機(池貝鉄工社製、PCM-30)を使用し、220~280°Cで溶融混練押出しし、ペレタイザによりペレット化した。このようにして得たペレットから射出成型機を用いてテストピースを作製し、燃焼性、耐光性、耐熱性等を評価した。それらの結果を同じく表1及び2に示す。UL燃焼試験は、得られたペレットから射出成形にて127mm×12.7mm×1.6mmの燃焼テストピースを作製し、米国アンダーライターズ・ラボラトリ一社のサブシエクト94(UL-94)垂直燃焼試験に従い測定した。耐光性は、垂直燃焼試験用の試験片を用い、暴露試験装置(東洋精機製作所、UVCON)により、温度55°C、湿度50%RH、照射照度0.39W/mm²(キセノンat 340nm)、照射時間25時間で処理を行い、JIS K7105に従い色差測定を行つた。熱変形温度はJIS K7207に従い18.5kgf/cm²荷重で測定した。

【0033】なお、表1、表2中の記号は以下の通りである。

熱可塑性樹脂(1)：電気化学工業社製AS樹脂AS-W

熱可塑性樹脂(2)：電気化学工業社製ABS樹脂GR-G T-14

熱可塑性樹脂(3)：帝人化成社製PC樹脂P-1400

熱可塑性樹脂(4)：三菱瓦斯化学社製PPE樹脂YPI-100L

熱可塑性樹脂(5)：三菱化成社製PBT樹脂HAT-020S

10

熱可塑性樹脂(6)：三菱瓦斯化学社製PA樹脂N-MX

D6007

鱗化合物：(株)大八化学工業所製トリフェニルホスフェート

フェノール樹脂(1)：群栄化学社製ビスフェノールAノボラックXPS-6874B

重量平均分子量2500

フェノール樹脂(2)：住友デュレズ社製フェノールノボラックPR-53194

重量平均分子量1600

製造例1の化合物：p-クレゾールノボラック 重量平均分子量約700

製造例2の化合物：p-クレゾールノボラック 重量平均分子量約800

製造例3の化合物：p-クレゾールノボラック 重量平均分子量約1000

製造例4の化合物：p-クレゾールノボラック 重量平均分子量約500

耐光性 △E : 色差 (JIS K7105準拠)

HD T : 热变形温度 (JIS K7207準拠)

UL-94 : UL 94垂直燃焼試験結果

【0034】表2中、比較例の1~4、8はフェノールノボラック樹脂を配合した系の耐光性に着目したものであるが、フェノールノボラック樹脂を配合した場合は耐光性が低いことがわかる。一方、表1中の実施例1~9は、良好な耐光性を示した。このことから置換フェノール樹脂を用いることにより、顕著な耐光性改良効果が得られたものと解される。また比較例5~7は重量平均分子量が700未満のp-置換ノボラックを用いたものであるが、本発明の実施例1、3、5、6、8に比べて熱変形温度が大きく低下しており、好ましくない。

【0035】

【表1】

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
熱可塑性樹脂(1)	45	45	30	30	30	30	45	45	45	
熱可塑性樹脂(2)	25	25	20	20	20	20	25	25	25	
熱可塑性樹脂(3)	-	-	50	45	50	50	-	-	-	
熱可塑性樹脂(4)	30	-	-	-	-	-	30	30	30	
熱可塑性樹脂(5)	-	30	-	-	-	-	-	-	-	
熱可塑性樹脂(6)	-	-	-	5	-	-	-	-	-	
焼化物	15	15	10	10	10	10	15	15	15	
製造例1の化合物	10	10	10	10	-	-	-	5	5	
製造例2の化合物	-	-	-	-	10	-	-	-	-	
製造例3の化合物	-	-	-	-	-	10	-	-	-	
製造例4の化合物	-	-	-	-	-	-	-	5	-	
フェノール樹脂(1)	-	-	-	-	-	-	10	-	-	
フェノール樹脂(2)	-	-	-	-	-	-	-	-	5	
耐光性 △E	8	7	8	9	8	7	7	8	10	
H D T (°C)	80	73	82	83	82	83	80	79	80	
U L - 9 4	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	

【0036】

【表2】

【表2】

	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
熱可塑性樹脂(1)	45	45	30	30	45	30	45	45
熱可塑性樹脂(2)	25	25	20	20	25	20	25	25
熱可塑性樹脂(3)	-	-	50	45	-	50	-	-
熱可塑性樹脂(4)	30	-	-	-	30	-	30	30
熱可塑性樹脂(5)	-	30	-	-	-	-	-	-
熱可塑性樹脂(6)	-	-	-	5	-	-	-	-
構成化合物	15	15	10	10	15	10	15	15
製造例3の化合物	-	-	-	-	-	-	1	1
製造例4の化合物	-	-	-	-	10	10	9	-
フェノール樹脂(2)	10	10	10	10	-	-	-	9
耐光性 △E	23	24	25	24	9	8	9	24
HDT (°C)	80	73	82	83	74	73	74	80
UL-94	V-0	V-1	V-1	V-1	V-0	V-1	V-0	V-0

【0037】

【発明の効果】以上通り、構成化合物及びオルト位またはパラ位が置換されたフェノール類から合成された重量平均分子量が700以上のフェノール樹脂を熱可塑性樹

脂に配合することにより、これまでの未置換フェノール樹脂を用いた技術よりも著しく耐光性及び耐熱性を改善することができる。